

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-281710

(43)Date of publication of application : 12.12.1991

---

(51)Int.Cl.

B22F 9/20  
C22C 1/00  
C22C 19/03  
C22C 19/07  
C22C 28/00

---

(21)Application number : 02-081817

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1990

(72)Inventor : ITAGAKI TOMIO

NAKADE KAZUHIKO

HIRAYAMA SHIGEO

---

## (54) MANUFACTURE OF ALLOY POWDER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To safely manufacture hydrogen occlusion alloy powder at a low cost by mixing oxide powder of rare earth metal or this alloy to metal or this oxide powder of Co, Ni, etc., adding Ca, Mg, Li, etc., to this and executing heat treatment to it.

CONSTITUTION: To the metal or this oxide powder of at least one kind of Co and Ni, the oxide powder of rare earth metal or this alloy of at least one kind of La and misch metal is mixed at the prescribed ratio and if necessary, further the metal or this oxide powder of at least one kind of Mn, Cu and Al is mixed.

Successively, to this mixed material, the metal or the oxide powder of at least one kind of Ca, Mg and Li is added at the prescribed ratio. After that, the heating treatment is executed to this. It is desirable that this treatment is executed at about 900 - 1,450°C under vacuum or inert gas atmosphere. By this method, the hydrogen occlusion alloy powder containing the rare earth metal is easily obtd. at a low cost.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1992-036320

DERWENT-WEEK: 199205

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alloy powder mfr., for hydrogen-occluding alloy - by  
mixing oxide powder of rare earth metal with powdered  
cobalt, adding calcine and heat-treating, for batteries  
and heat pipes

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI MINING & SMELTING CO[MITG]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0081817 (March 29, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03281710 A	December 12, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03281710A	N/A	1990JP-0081817	March 29, 1990

INT-CL (IPC): B22F009/20, C22C001/00, C22C019/03, C22C028/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03281710A

BASIC-ABSTRACT:

Mfr. comprises mixing oxide powder of rare earth metals of La and mischmetal (alloy), with powdered Co or Ni or oxide, after also adding metal(s) of Ca, Mg and Li, and heat-treating obtd. powder mixt. Pref. to oxide powder of rare earths (alloys) is also added Mn, Cu, and/or Al, or oxide.

USE/ADVANTAGE - Useful as batteries and heat pipes; alloy can be obtd. in single step without multisteps.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ALLOY POWDER MANUFACTURE HYDROGEN OCCLUDE ALLOY MIX OXIDE POWDER  
RARE EARTH METAL POWDER COBALT ADD CALCINE HEAT TREAT BATTERY HEAT  
PIPE

DERWENT-CLASS: L03 M22 P53

CPI-CODES: L03-E01B; M22-H01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-016000

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-027596

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-281710

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

B 22 F 9/20

F 7511-4K

C 22 C 1/00

Z 7511-4K

19/03

C 8520-4K

19/07

J 8520-4K

28/00

Z 8928-4K

Z 8928-4K

A 8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 合金粉末の製造方法

⑯ 特 願 平2-81817

⑰ 出 願 平2(1990)3月29日

⑱ 発 明 者 板 垣 乙 未 生 宮城県仙台市青葉区国見3丁目3番16号  
 ⑱ 発 明 者 中 出 和 彦 広島県竹原市竹原町1533-1  
 ⑱ 発 明 者 平 山 成 生 広島県竹原市竹原町652-15  
 ⑲ 出 願 人 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 伊 東 辰 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

合金粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Co, Ni から選択される少なくとも1種の金属またはその酸化物粉末に、La, ミツシュメタルから選択される少なくとも1種の希土類金属または合金の酸化物粉末を混合し、これにCa, Mg, Si から選択される少なくとも1種の金属を添加し、加熱処理することを特徴とする合金粉末の製造方法。

2. 希土類金属または合金の酸化物粉末に加えて、Mn, Cr, Al から選択される少なくとも1種の金属またはその酸化物粉末を混合する請求項1に記載の合金粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は希土類金属を含む合金粉末の製造方法に関する。特に希土類金属または合金の酸化物粉末とその他の金属またはその酸化物原料を出発材料

とし、これを加熱処理するもので、生産性、経済性および安全性に優れ、しかも製品特性も良好な合金粉末の製造方法に関し、水素吸蔵合金として電池、ヒートパイプ等に利用されるものである。

[従来の技術]

従来、希土類金属を含む水素吸蔵合金粉末を製造する方法としては、希土類金属の酸化物等よりなる原料を還元することによって希土類金属とした後、特開昭80-24387号公報に開示されているように、希土類金属を高周波真空炉解が中にて溶解し、これに合金化するためにNi, Co, Mn, Al等の金属を投入して両者を合金化する。次いで、铸造後、合金塊を得て、これを粉碎機等を用いて粉碎し粉体化するか、合金中に水素を吸蔵出させることによって合金塊を粉碎し粉体化する方法が採られている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上述のように、これまでの希土類金属を含む水素吸蔵合金粉末の製造では、(1)希土類金属の酸化物等からなる原料を還元するこ

とによる希土類金属の製造工程、(2)希土類金属と他の金属との真空、あるいは不活性雰囲気中での溶解合金化工程、(3)鋳造工程、(4)合金塊の粉砕工程と、一般の工程が必要となる。

このため、それぞれの工程に設備や運転にコストがかかり、生産性や経済性に劣ったものとなる。また、希土類金属を含む合金は非常に酸化しやすいため、粉砕工程として機械粉砕を用いる場合には多少なりとも酸化されてしまい合金特性に影響を及ぼすことがある。一方、水素粉砕では合金の酸化は抑えられるが、可燃性ガスである水素を用いる危険性、もしくは安全性を確保した設備の導入には多大な投資が必要である等の課題がある。

本発明の目的は、かかる従来技術の課題に鑑みられたもので、大幅に製造コストを低減させ生産性や経済性を向上させるのみならず、粉砕する際の合金粉末の酸化の発生や危険性を防止した希土類金属を含む水素吸蔵合金粉末の製造方法を提供することにある。

本発明では、これらの金属またはその酸化物粉末に、 $\text{La}$ 、ミッシュメタル（以下、 $\text{Me}$ と略する）から選択される少なくとも1種の希土類金属または合金（A成分）の酸化物粉末（A<sub>1</sub>成分）を混合する。この際に、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ から選択される少なくとも1種の金属粉末（C成分）またはその酸化物粉末（C<sub>1</sub>成分）を加えてもよい。

これらB（B<sub>1</sub>）成分、A<sub>1</sub>成分またはこれに加えてC（C<sub>1</sub>）成分の混合割合は、最終的に得られる水素吸蔵合金粉末が水素吸蔵性能を発現し得る化学理論当量（組成）が適宜選択される。一般的には水素吸蔵合金粉末が下記の化学理論当量となるように配合される。

すなわちA～Cの各成分が、 $\text{AB}_2$ 、 $\text{AB}_3$ 、 $\text{C}$ と最終的になるような割合で原料を混合することが好ましい。

本発明では、これらのB（B<sub>1</sub>）成分、A<sub>1</sub>成分、またはこれに加えてC（C<sub>1</sub>）成分の混合物に、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Li}$ から選択される少なくとも1種の金属（D成分）を添加する。D成分は、粉

〔課題を解決するための手段〕

本発明の上記目的は、希土類金属または合金の酸化物およびこれに加え他の金属酸化物の還元工程と希土類金属と他の金属との合金化工程および粉砕化工程を一般の工程において行なうことにより達成される。

すなわち本発明は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ から選択される少なくとも1種の金属またはその酸化物粉末に、 $\text{La}$ 、ミッシュメタルから選択される少なくとも1種の希土類金属または合金の酸化物粉末、またはこれに加えて $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ から選択される少なくとも1種の金属または酸化物粉末を混合し、これに $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Li}$ から選択される少なくとも1種の金属を添加し、加熱処理することを経験とする合金粉末の製造方法にある。

本発明では、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ から選択される少なくとも1種の金属粉末（B成分）またはその酸化物粉末（B<sub>1</sub>成分）を用いる。これらは加熱反応の際の核となり、合金粉末の母体金属となるものである。

粉末状、粒状、角片状で用いられ、上記した希土類金属または合金の酸化物粉末（A<sub>1</sub>成分）、もしくはこれに加えてその他の金属酸化物粉末（B<sub>1</sub>成分、C<sub>1</sub>成分）を還元し、希土類金属または合金粉末（A成分）、もしくはその他の金属粉末（B成分、C成分）とするもので、その添加量は希土類金属または合金の酸化物粉末やその他の金属酸化物粉末を還元するに要する化学理論当量以上であることが少なくとも必要であり、好ましくは化学理論当量の1.3倍以上の量添加する。

次に、本発明では、これらB（B<sub>1</sub>）成分、A<sub>1</sub>成分、D成分、またはこれに加えてC（C<sub>1</sub>）成分を加熱処理する。

加熱温度は、A、C、Dの各成分の融点より高く、かつA<sub>1</sub>、B、B<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>の各成分の融点より低いことが必要であり、これら各成分の融点から所望の温度が選択される。一般的な加熱温度は900～1450℃である。加熱温度が900℃未満では反応の核となる $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ から選択される少なくとも1種の金属粉末（B成分）への希土類金属ま

たは合金粉末(A成分)の拡散が進みにくく、1450℃を超えると反応の核となる上記B成分が溶融する恐れがある。この際の加熱時間は1～6時間が好ましい。

また、ここにおける加熱雰囲気は真空または不活性ガス雰囲気を採用される。

このようにして得られた合金粉末は、例えばA<sub>1</sub>(B<sub>1</sub>)、A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>といった化学理論当量を有する。ここにおいて、xは0～5の範囲が好ましい。また、合金粉末の粒径は、B(B<sub>1</sub>)成分、C(C<sub>1</sub>)成分の粒径を調整することによって所望の粒径分布を有するものが得られる。

#### 〔作用〕

B(B<sub>1</sub>)成分、A<sub>1</sub>成分またはこれに加えて、C(C<sub>1</sub>)成分を上記した化学理論当量(組成)に最終的になるような割合で配合し、これにD成分を酸化物を還元する化学理論当量以上、好ましくは1.5倍以上添加し、所定温度、雰囲気中で加熱することにより、A<sub>1</sub>成分またはこれら加えてB<sub>1</sub>成分、C<sub>1</sub>成分は還元され、またB成分、C

成分は溶融する。

次いで、固体状態のB成分の周囲にA+B成分またはA+B+C成分の固体会合層が形成され、逐次B成分の内部にA成分またはA+C成分が拡散されていき、合金粉末が得られる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

第1表に示されるように、最終的な化学理論当量(組成)がL<sub>0</sub>N<sub>1</sub>となるように、酸化ランタン粉末(A<sub>1</sub>成分)とニッケル粉末(B成分)を混合し、これにカルシウム粉末(D成分)を酸化ランタンを還元するのに必要な化学理論当量の1.5倍添加し、さらに混合炭、加圧成形し、ペレットを調製した。

次に、水冷キャップ付きの石英製反応管に、前記ペレットを入れたルッポを挿入し、反応管内をアルゴンガスにて十分に不活性雰囲気とした後、第1表に示す温度で18時間加熱処理した。

得られた合金粉末について、一定の水素を吸蔵させた時および放出させた時の圧力変化を測定することによって水素吸蔵量を測定し、その結果を第1表に示す。なお、ここにおける測定温度は45℃、水素導入圧力は30 atmで行なった。

#### 実施例2～13

第1表に示されるような最終的な化学理論当量となるように、B(B<sub>1</sub>)成分、A<sub>1</sub>成分およびこれに加えてC(C<sub>1</sub>)成分を加え、さらにD成分をB<sub>1</sub>成分またはA<sub>1</sub>成分、C<sub>1</sub>成分を還元するのに必要な化学理論当量の1.5倍添加し、さらに混合炭、加圧成形し、ペレットを調製した。

次に、実施例1と同様に水冷キャップ付きの石英製反応管に、前記ペレットを入れたルッポを挿入し、反応管内をアルゴンガスにて十分に不活性雰囲気とした後、1000～1200℃で1～6時間加熱処理した。

得られた合金粉末について、実施例1と同様の方法によって水素吸蔵量を測定し、その結果を第1表に示す。

#### 比較例1～5

第1表に示されるような最終的な化学理論当量となるように、金属ランタンあるいはミッシュメタルとニッケル、さらにはコバルト、マンガ、アルミニウムを秤量、調製し、これらを高純度真空溶融炉の中に溶解し、得られた合金インゴットをアルゴンガスにて置換した真空グローブボックス中にて破砕し、100μm程度となった合金を水素粉砕を行ない、所定の水素吸蔵合金粉末を得た。

得られた合金粉末について、実施例1と同様の方法によって水素吸蔵量を測定し、その結果を第1表に示す。

実施例・ 比較例	A (A) 成分	B (B) 成分	C (C) 成分	D 成分	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	最終組成 (化学式当量)	水素吸蔵量 (H/M原比)
実施例1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni		Ca	1000	1	LaNi <sub>5</sub>	0.97
実施例2	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co		Ca	1000	6	LaCo <sub>5</sub>	0.97
実施例3	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni		Me	1000	6	LaNi <sub>5</sub>	0.97
実施例4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni		Li	1200	6	LaNi <sub>5</sub>	0.95
実施例5	Me 酸化物*1	Ni		Ca	1000	1	MeNi <sub>5</sub>	0.97
実施例6	Me 酸化物*1	Ni, O		Me	1000	1	MeNi <sub>5</sub>	0.97
実施例7	Me 酸化物*1	Ni	Al	Ca	1000	1	MeNi <sub>5</sub> Al <sub>0.5</sub>	0.94
実施例8	Me 酸化物*1	Ni	Mn	Ca	1200	6	MeNi <sub>5</sub> Mn <sub>0.5</sub>	0.98
実施例9	Me 酸化物*1	Ni	Cu	Ca	1200	2	MeNi <sub>5</sub> Cu <sub>0.5</sub>	0.91
実施例10	Me 酸化物*2	Ni, Co		Ca	1200	6	MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub>	0.92
実施例11	Me 酸化物*2	Ni, Co	Mn, Al	Ca	1200	6	MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	0.93
実施例12	Me 酸化物*2	Ni, Co	Mn, Al	Ca	1200	6	MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	0.96
実施例13	Me 酸化物*2	Ni	Cu, O	Ca	1200	6	MeNi <sub>5</sub> Cu <sub>0.5</sub>	0.96
比較例1	La	Ni					LaCo <sub>5</sub>	0.41
比較例2	La	Co					MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub>	0.02
比較例3	Me	Ni, Co					MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub>	0.96
比較例4	Me	Ni, Co	Mn, Al				MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	0.97
比較例5	Me	Ni, Co	Mn, Al				MeNi <sub>5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub>	0.97

\*1: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50.63重量%, CeO<sub>2</sub> 2.87重量%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32.25重量%, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.41重量%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.10重量%  
 \*2: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 27.61重量%, CeO<sub>2</sub> 50.10重量%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.03重量%, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.32重量%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.10重量%  
 \*3: La 22.01重量%, Cu 49.97重量%, Nd 15.97重量%, Pr 4.71重量%, Sm 0.12重量%

### (発明の効果)

以上のような本発明の合金粉末の製造方法では、希土類金属または合金の酸化物粉末 (A: 成分) と合金化材料 [B (B) 成分またはこれに加えて C (C) 成分] とを用い、これに所定量の還元剤 (D 成分) を加えて、還元と合金化を同一工程にて行なうことにより、多段の工程を経ずして直接希土類金属を含む合金粉末を製造することができる。従って、従来の合金粉末の製造方法に比べて大幅に製造コストを低減させ、生産性や経済性を向上させるのみならず、従来のように合金を機械粉砕する際に生じる合金粉末の酸化の発生や水素吸蔵する際の危険性を抑止することができるため、本発明の製造方法は、工業的価値のあるものである。

そして、このようにして得られた合金粉末は、例えば水素吸蔵合金として電池、ヒートパイプ等の広範な用途に用いられる。

## 手続補正書 (自発)

平成2年5月21日

特許庁長官 宮田文雄 殿

### 1. 事件の表示

平成2年特許願第 61817 号

### 2. 発明の名称

合金粉末の製造方法

### 3. 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋本町2丁目1番1号

名称 (株)三井金属鉱業株式会社

代表者 真島公三郎

### 4. 代理人 千石

住所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

虎ノ門電気ビル 電話 (501) 0370

氏名 (6493) 弁理士 伊東 廣 郎



特許庁

5. 修正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

6. 修正の内容

1. 明細書第8頁第20行の“18時間”を、“1時間”  
に訂正する。